



04 JUNE 2003

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 25 JUN 2003

WIPO PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 JUIN 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 © W / 010801

REMISE DES COPIES DATE 13 JUIN 2002 LIEU 13 INPI MARSEILLE N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 0207066 10 JUIN 2002		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BP LAVERA S.N.C. LPID/CRT Attn : P. D. LASSALLE BP N° 6 13117 Lavéra FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 9684/B412			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE CONVERSION DU METHANE EN ETHANE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ Date _____ N° _____ Pays ou organisation _____ Date _____ N° _____ Pays ou organisation _____ Date _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		BP LAVERA S.N.C.	
Prénoms			
Forme juridique		Société en nom collectif	
N° SIREN		3 5 1 6 7 0 8 2 3	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	Parc Saint-Christophe, Bâtiment Newton 1 10, avenue de l'Entreprise	
	Code postal et ville	9 5 8 6 6 Cergy Pontoise Cedex	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANÇAISE	
N° de téléphone (facultatif)		04 42 42 72 94 N° de télécopie (facultatif) 04 42 42 77 07	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES COPIES DATE 10 JUIN 2002 LIEU 13 INPI MARSEILLE N° D'ENREGISTREMENT 0207066 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		9684/B412	
6 MANDATAIRE (suffisant)			
Nom		LASSALLE	
Prénom		Pierre-Dominique	
Cabinet ou Société		BP LAVERA S.N.C.	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		06.07.1990	
Adresse	Rue	Service Propriété Industrielle (LPID/CRT) BP N° 6	
	Code postal et ville	13 311 7	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		04 42 42 72 94	
N° de télécopie (facultatif)		04 42 42 77 07	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR(S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) P. D. LASSALLE - Mandataire		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...



REMISE DES PIÈCES	16 JUIN 2002
DATE	13 INPI MARSEILLE
UEU	0207066
N° D'ENREGISTREMENT	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 © W / 180601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		9684/B412
<input checked="" type="checkbox"/> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> N°
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'un des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale	BP CHEMICALS LIMITED	
Prénoms		
Forme juridique		
N° SIREN	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Code APE-NAF	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue	1 Finsbury Circus Britannic House
	Code postal et ville	IE 12 1MI LONDRES
	Pays	ANGLETERRE
Nationalité	ANGLAISE	
N° de téléphone (facultatif)	04 42 42 72 94	
N° de télécopie (facultatif)	04 42 42 07 77	
Adresse électronique (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'un des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale		
Prénoms		
Forme juridique		
N° SIREN	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Code APE-NAF	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>	
Domicile ou siège	Rue	
	Code postal et ville	<input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/> <input type="text"/>
	Pays	
Nationalité		
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
P.D. LASSALLE -Mandataire		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

BPCL 9684 / B 412 (1)

La présente invention concerne un procédé de conversion du méthane en éthane et un procédé de fabrication d'éthane mettant en œuvre la conversion du méthane.

Les alcanes et notamment le méthane sont des produits généralement
5 difficiles à mettre en œuvre dans des réactions en raison de leur grande inertie chimique, et sont essentiellement utilisés comme carburants et matières énergétiques. Par ailleurs, le méthane qui est le constituant principal du gaz naturel, est l'une des sources d'hydrocarbures les plus répandues dans le monde.

Deux grandes voies existent pour transformer le méthane: une voie indirecte
10 passe par l'intermédiaire d'un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, encore appelé « gaz de synthèse » et permet de transformer le méthane en combustibles liquides ou autres produits chimiques, et une voie directe transforme le méthane en méthanol ou en hydrocarbures, notamment en hydrocarbures en C_2 . La plupart des procédés industriels de conversion du méthane utilisent la voie indirecte et convertissent ainsi le
15 méthane en « gaz de synthèse » par reformage à la vapeur d'eau et synthétisent ensuite le méthanol ou des essences, en utilisant le « gaz de synthèse » comme produit intermédiaire. Cependant, ces procédés nécessitent beaucoup d'énergie et des températures très élevées allant au-delà de $800^{\circ}C$.

Pour éviter ces difficultés, de nombreuses études ont été réalisées dans le but
20 de développer des procédés de conversion du méthane par voie directe. Parmi ces procédés, on peut citer le couplage oxydant, le couplage thermique, le couplage par plasma et le couplage catalytique non-oxydant. En particulier, le couplage oxydant du méthane consiste à convertir le méthane directement en éthane et en éthylène en présence d'oxygène et d'un catalyseur, puis à transformer ces hydrocarbures en
25 combustibles hydrocarbonés liquides tels que des essences. Cependant, le procédé par couplage oxydant entraîne généralement une formation relativement importante de produits secondaires tels que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone, et nécessite d'être réalisé à des températures élevées, notamment supérieures à $600^{\circ}C$.

Le couplage thermique permet de convertir le méthane directement en hydrocarbures en C_2 à très haute température. Cependant, en plus de l'éthane il se forme de l'éthylène et de l'acétylène en quantités importantes et qui constituent souvent les produits majoritaires formés par la réaction. En outre, le procédé par couplage thermique est réalisé à des températures extrêmement élevées, généralement supérieures à $1200^{\circ}C$.

Le couplage par plasma consiste à activer le méthane en radicaux méthyle grâce à la très haute énergie fournie par le plasma et à former notamment de l'éthane, du propane, de l'éthylène, de l'acétylène et même de faibles quantités d'hydrocarbures en C_4 . Bien que ce procédé puisse présenter une haute sélectivité en éthane sous certaines conditions, en particulier en présence de billes de verre ou d'alumine (Korean J. Chem. Eng., 18(2), 196-201 (2001)), il nécessite la mise en œuvre de haute énergie et n'apparaît pas très attrayant d'un point de vue d'application industrielle.

Il est connu (J. Phys. Chem. A, Vol. 103, N° 22, 1999, 4332-4340) de réaliser une oligomérisation catalytique du méthane par chauffage sous micro-ondes, en présence d'un catalyseur choisi parmi des poudres de nickel ou de fer, ou parmi des carbones activés. Grâce à l'énergie des micro-ondes comme source d'activation, ce procédé permet de former un mélange d'hydrocarbures de C_2 à C_8 , notamment de C_2 à C_6 , par exemple un mélange d'éthane, d'éthylène, d'acétylène et de benzène; et également de monoxyde et de dioxyde de carbone. La formation d'oxydes de carbone semble montrer que ce procédé est une méthode par couplage oxydant. En outre, ce procédé n'est pas suffisamment sélectif pour former uniquement des alcanes légers et notamment de l'éthane.

Il est également connu (Chem. Commun., 1999, 943-944) de réaliser à $450^{\circ}C$ une activation sélective du méthane en alcènes en présence d'un système d'accumulation d'hydrogène comprenant du titane et 0,4 % en poids de nickel. Le méthane est converti en alcènes et en alcanes de C_2 à C_4 , les alcènes et notamment l'éthylène constituant les produits majoritaires formés. Cependant, l'activation du méthane réalisée dans ces conditions n'est pas suffisamment sélective pour former essentiellement des alcanes légers et notamment de l'éthane.

Le brevet américain US 5,414,176 décrit un procédé pour convertir du méthane en hydrocarbures supérieurs, notamment en hydrocarbures de C_2 à C_7 . Le procédé comprend successivement une mise en contact d'un courant gazeux consistant essentiellement en du méthane avec un catalyseur comprenant un métal de transition
5 dispersé sur un support à base d'oxyde réfractaire, puis une mise en contact du catalyseur avec un courant d'hydrogène de façon à former un mélange gazeux d'hydrocarbures supérieurs et d'hydrogène, ensuite une récupération du mélange gazeux, et une séparation des hydrocarbures supérieurs de l'hydrogène. Cependant, la conversion du méthane est peu sélective, puisqu'elle conduit à former un mélange
10 d'hydrocarbures allant de C_2 à C_7 . Par ailleurs, le procédé est relativement complexe, puisqu'il comprend une succession de plusieurs étapes, notamment deux mises en contact successives du catalyseur.

Il a été maintenant trouvé un procédé de conversion du méthane, notamment par couplage catalytique du méthane, de préférence non-oxydant, permettant de
15 convertir le méthane essentiellement en éthane, notamment avec une sélectivité pondérale en éthane très élevée par rapport aux produits carbonés formés. On estime que la sélectivité pondérale en éthane est généralement d'au moins 65 %, de préférence d'au moins 70 %, notamment d'au moins 80 %, en particulier d'au moins 90 %, plus spécialement d'au moins 95 %. Par sélectivité pondérale en éthane, on entend
20 généralement la partie en poids d'éthane formé pour 100 parties en poids de produits carbonés formés dans le procédé. On note en particulier que l'éthane peut être ainsi formé directement avec un très haut degré de pureté, par exemple avec une sélectivité pondérale d'au moins 98 % ou même d'au moins 99 %. La conversion du méthane en éthane peut être, en outre, avantageusement réalisée sans former de quantités détectables
25 de produits carbonés autres que des alcanes, par exemple d'alcènes tels que l'éthylène, d'alcyne tels que l'acétylène, de composés aromatiques tels que le benzène, de monoxyde de carbone et/ou de dioxyde de carbone.

L'invention a pour objet un procédé de conversion du méthane en produits carbonés, caractérisé en ce qu'on met en contact du méthane avec un catalyseur
30 métallique comprenant au moins un métal, Me, choisi parmi les lanthanides, les

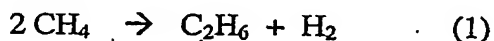
actinides et les métaux des Groupes 2 à 12, de préférence 3 à 12 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments, de façon à former de l'éthane en une proportion d'au moins 65 % en poids par rapport aux produits carbonés formés dans le procédé.

Dans ce procédé, la mise en contact du méthane avec le catalyseur conduit à former essentiellement de l'éthane, notamment par couplage catalytique, de préférence non-oxydant, du méthane. Ainsi, l'éthane peut être avantageusement produit en une proportion d'au moins 70 %, de préférence d'au moins 80 %, notamment d'au moins 90 %, en particulier d'au moins 95 %, plus spécialement d'au moins 98 % ou 99 % en poids par rapport aux produits carbonés formés dans le procédé, et ceci en particulier sans former de quantités détectables de produits carbonés autres que des alcanes, comme cités précédemment.

L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'éthane, caractérisé en ce qu'il comprend, à titre d'étape principale, une conversion du méthane comprenant une mise en contact du méthane avec un catalyseur métallique comprenant au moins un métal, Me, choisi parmi les lanthanides, les actinides et les métaux des Groupes 2 à 12, de préférence 3 à 12 du Tableau Périodique de la Classification des Eléments, et conduisant à former de l'éthane avec une sélectivité pondérale en éthane d'au moins 65 % par rapport aux produits carbonés formés dans le procédé.

Dans ce procédé de fabrication, la mise en contact du méthane avec le catalyseur conduit à former de l'éthane avec une sélectivité pondérale très élevée en éthane, comme celle citée précédemment, notamment par couplage catalytique, de préférence non-oxydant, du méthane.

La conversion du méthane par laquelle le méthane réagit essentiellement avec lui-même, est généralement appelée réaction de couplage du méthane, ou encore réaction d'homologation du méthane. La réaction résulte essentiellement de la mise en contact du méthane avec un catalyseur métallique et conduit généralement à former, en particulier par une réaction équilibrée, de l'éthane et de l'hydrogène, notamment selon l'équation suivante :



Selon l'invention, la conversion du méthane peut être réalisée par mise en contact du méthane avec un catalyseur, sous une pression totale absolue allant de 10^{-3} à 100 MPa, de préférence de 0,1 à 50 MPa, notamment de 0,1 à 30 MPa ou de 0,1 à 20 MPa, en particulier de 0,1 à 10 MPa.

La conversion peut être réalisée à une température allant de -30 à $+800^{\circ}\text{C}$, de préférence de 0 à 600°C , notamment de 20 à 500°C et en particulier de 50 à 450°C , par exemple de 50 à 400°C ou de 50 à 350°C .

La conversion peut être réalisée de diverses façons, par exemple en ajoutant le méthane au catalyseur, ou en ajoutant le catalyseur au méthane, ou encore en mélangeant simultanément le méthane et le catalyseur.

Généralement, le méthane utilisé dans la présente invention constitue essentiellement le seul alcane initial engagé dans la conversion. Cependant, d'autre(s) alcane(s) initial(aux) peu(ven)t être éventuellement présent(s) avec le méthane, comme par exemple ceux contenus dans le gaz naturel. Le ou les autres éventuels alcanes initiaux peuvent être choisis parmi les alcanes de C_2 à C_{30} , de préférence de C_2 à C_{20} , notamment de C_2 à C_{12} ou de C_2 à C_{10} , en particulier parmi le propane, le n-butane, l'isobutane, le n-pentane, l'isopentane, le n-hexane, l'isohexane, le n-heptane, l'isoheptane, le n-octane et l'isooctane, et de préférence parmi le propane et le n-butane. Dans certaines conditions, on a remarqué que le ou les autres alcanes initiaux peuvent réagir par hydrogénolyse avec l'hydrogène produit par la réaction de couplage du méthane, et peuvent ainsi déplacer favorablement la réaction de couplage du méthane vers la formation d'éthane. De telles conditions peuvent exister notamment, lorsque le procédé est réalisé en présence d'un catalyseur d'hydrogénolyse. Ceci est particulièrement intéressant lorsque le ou les autres éventuels alcanes initiaux sont choisis parmi le propane et le n-butane qui, par hydrogénolyse, peuvent former notamment de l'éthane.

Le ou les autres éventuels alcanes initiaux peuvent être, de préférence, présents avec le méthane en des proportions faibles, de telle sorte que l'éthane soit notamment produit en une proportion d'au moins 65 % en poids par rapport aux produits carbonés formés (ou en l'une des autres proportions citées précédemment),

c'est-à-dire avec une haute sélectivité pondérale en éthane, telle que l'une de celles citées précédemment. Ainsi, selon l'invention, le méthane peut être engagé substantiellement comme le seul alcane initial, de sorte que d'autre(s) alcane(s) initial(aux) peu(ven)t être engagé(s) en une quantité inférieure à 10^{-5} mole, de préférence à $5 \cdot 10^{-6}$ mole, notamment à 10^{-6} mole par mole de méthane.

Lorsque la conversion du méthane est réalisée notamment en discontinu, le catalyseur peut être mis en contact avec le méthane dans un rapport molaire entre le méthane et le métal, Me, du catalyseur allant dans une large gamme, par exemple de 10:1 à 10^5 :1, de préférence de 50:1 à 10^4 :1, notamment de 50:1 à 10^3 :1.

La conversion du méthane peut être réalisée en présence d'un ou plusieurs agents inertes, notamment liquides ou gazeux, en particulier en présence d'un ou plusieurs gaz inertes tels que l'azote, l'hélium ou l'argon.

Le procédé de conversion du méthane ou de fabrication d'éthane selon l'invention peut être réalisé en discontinu ou, de préférence, en continu. Il peut être réalisé en phase gazeuse, notamment dans un réacteur à lit fluidisé et/ou agité mécaniquement, ou dans un réacteur à lit fixe ou à lit circulant, réacteur dans lequel le lit peut être essentiellement constitué par le catalyseur sous une forme solide, de préférence par le catalyseur métallique supporté et greffé sur un support solide, tel que décrit ultérieurement. On préfère réaliser le procédé en continu et en phase gazeuse, notamment dans lequel on introduit en continu le méthane dans une zone réactionnelle contenant le catalyseur de façon à former un mélange gazeux comprenant l'éthane, on soutire en continu de la zone réactionnelle le mélange gazeux, on sépare au moins partiellement et en continu dans le mélange gazeux soutiré l'éthane formé du méthane n'ayant pas réagi et éventuellement de l'hydrogène formé, on récupère ainsi l'éthane et on retourne, de préférence, le méthane n'ayant pas réagi vers la zone réactionnelle.

La conversion du méthane est avantageusement réalisée avec un catalyseur comprenant au moins un métal, Me, choisi parmi les lanthanides, les actinides et les métaux des Groupes 2 à 12, de préférence 3 à 12 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments. Le catalyseur est, de préférence, choisi parmi les catalyseurs métalliques supportés et notamment greffés sur un support solide.

Par catalyseur métallique supporté et greffé sur un support solide, on entend généralement un catalyseur ou composé métallique comprenant un support solide et au moins un métal, Me, qui est fixé (chimiquement) au support, notamment par au moins une liaison simple ou multiple, et en particulier qui est lié directement à au moins un des
5 éléments (ou constituants) essentiels du support solide.

Le Tableau de la Classification Périodique des Eléments cité ci-après est celui proposé par l' IUPAC en 1991 et que l'on retrouve, par exemple, dans « CRC Handbook of Chemistry and Physics », 76th Edition (1995-1996), de David R. Lide, publié par CRC Press, Inc. (USA).

10 Le métal, Me, présent dans le catalyseur peut être au moins un métal choisi parmi les lanthanides, les actinides et les métaux des Groupes 2 à 12, de préférence des Groupes 3 à 12, notamment les métaux de transition des Groupes 3 à 11, en particulier des Groupes 3 à 10 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments. Le métal, Me, peut être en particulier au moins un métal choisi parmi l'yttrium, le scandium, le
15 lanthane, le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le rhénium, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, l'iridium, le palladium, le platine, le cérium et le néodyme. De préférence, il peut être choisi parmi l'yttrium, le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le ruthénium, le
20 rhodium et le platine, et plus particulièrement parmi l'yttrium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le ruthénium, le rhodium et le platine.

Le catalyseur peut être choisi parmi les catalyseurs ou composés métalliques supportés et greffés sur un support solide, comprenant un support solide et un ou plusieurs métaux, Me, identiques ou différents, et en particulier fixés (chimiquement) au
25 support notamment par des liaisons simples ou multiples. Le métal, Me, peut être, en outre, avantageusement lié à au moins un atome d'hydrogène et/ou à au moins un radical hydrocarboné.

Dans le cas où le métal, Me, greffé sur un support est lié à au moins un atome d'hydrogène, le catalyseur peut être choisi parmi les catalyseurs ou composés

métalliques supportés et greffés comprenant un support solide sur lequel est greffé au moins un hydruure métallique, notamment un hydruure du métal Me.

Dans le cas où le métal, Me, greffé sur un support est lié à au moins un radical hydrocarboné, le catalyseur peut être choisi parmi les catalyseurs ou composés
5 métalliques supportés et greffés comprenant un support solide sur lequel est greffé au moins un composé organométallique, notamment un composé organométallique du métal Me.

Le catalyseur peut être avantageusement choisi parmi les hydruures
métalliques et les composés organométalliques du métal Me, de préférence supportés et
10 greffés sur un support solide.

Le catalyseur peut être aussi avantageusement choisi parmi les catalyseurs ou composés métalliques supportés et greffés comprenant un support solide sur lequel
sont greffés au moins deux types de métal Me, l'un sous une forme (A) d'un composé
métallique où le métal, Me, est lié à au moins un atome d'hydrogène et/ou à au moins
15 un radical hydrocarboné, et l'autre sous une forme (B) d'un composé métallique où le
métal, Me, est uniquement lié au support et éventuellement à au moins un autre élément
qui n'est ni un atome d'hydrogène, ni un radical hydrocarboné. Dans chacune des
formes (A) et (B), le catalyseur peut comprendre un ou plusieurs métaux différents, Me.
Le métal Me présent sous la forme (A) peut être identique ou différent de celui présent
20 sous la forme (B). Lorsque les formes (A) et (B) coexistent dans le catalyseur, le degré
d'oxydation des métaux Me présents sous la forme (A) peut être identique ou différent
de celui des métaux Me présents sous la forme (B).

Le support solide peut être tout support solide, en particulier comprenant
essentiellement des atomes M et X, différents entre eux, et généralement liés les uns aux
25 autres par des liaisons simples ou multiples, de façon à former notamment la structure
moléculaire du support solide. Par support comprenant essentiellement des atomes M et
X, on entend généralement un support qui comprend comme constituants majoritaires
les atomes M et X et qui peut comprendre, en outre, un ou plusieurs autres atomes
susceptibles de modifier la structure du support.

L'atome M du support peut être au moins un des éléments choisis parmi les lanthanides, les actinides et les éléments des Groupes 2 à 15 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments. L'atome M du support peut être identique ou différent du métal, Me. L'atome M peut être au moins un des éléments choisis en particulier parmi le magnésium, le titane, le zirconium, le cérium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le bore, l'aluminium, le gallium, le silicium, le germanium, le phosphore et le bismuth. L'atome M du support est de préférence au moins un des éléments choisis parmi les lanthanides, les actinides et les éléments des Groupes 2 à 6 et des Groupes 13 à 15 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments, notamment parmi le silicium, l'aluminium et le phosphore.

L'atome X du support, différent de l'atome M, peut être choisi parmi au moins un des éléments des Groupes 15 et 16 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments, l'élément pouvant être seul ou lui-même éventuellement lié à un autre atome ou à un groupement d'atomes. Dans le cas où l'atome X du support est choisi notamment parmi au moins un des éléments du Groupe 15, il peut être éventuellement lié à un autre atome ou à un groupement d'atomes choisi, par exemple, parmi un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, notamment un atome de fluor, de chlore ou de brome, un radical hydrocarboné, saturé ou non, un groupement hydroxyle de formule (OH-), un groupement hydrogénosulfure de formule (SH-), des groupements alcoolate, des groupements thiolate, des groupement silylés (ou silane) ou organosilylés (ou organosilane). De préférence, l'atome X du support est au moins un des éléments choisis parmi l'oxygène, le soufre et l'azote, et plus particulièrement parmi l'oxygène et le soufre.

Les atomes M et X qui représentent généralement les éléments essentiels du support solide, peuvent être notamment liés entre eux par des liaisons simples ou doubles. Dans une variante préférée, le support solide peut être choisi parmi les oxydes, les sulfures et les azotures notamment de M, et les mélanges de deux ou trois des oxydes, sulfures et/ou azotures. Plus particulièrement, le support peut être un oxyde notamment de M, et être choisi parmi des oxydes simples ou mixtes notamment de M, ou des mélanges d'oxydes notamment de M. Le support peut être, par exemple, choisi

parmi des oxydes métalliques, des oxydes réfractaires et des tamis moléculaires, notamment parmi la silice, l'alumine, les aluminates de silicium, les silicates d'aluminium simples ou modifiés par d'autres métaux, les zéolithes, les argiles, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de niobium, l'oxyde de tantale et l'oxyde de zirconium. Le support peut être aussi un oxyde métallique ou réfractaire, éventuellement modifié par un acide, et peut éventuellement comprendre notamment un atome M lié à au moins deux atomes X différents entre eux, par exemple l'atome d'oxygène et l'atome de soufre. Ainsi, le support solide peut être choisi parmi des oxydes métalliques ou réfractaires sulfatés, par exemple une alumine sulfatée ou une zirconie sulfatée. Le support peut aussi être choisi parmi les sulfures et les oxydes métalliques ou réfractaires, sulfurés, par exemple un sulfure de molybdène, un sulfure de tungstène ou une alumine sulfurée. Le support peut aussi être choisi parmi les azotures notamment de bore.

Les constituants essentiels du support solide sont de préférence les atomes M et X décrits ci-dessus. En outre, le support solide a l'avantage généralement de présenter en surface des atomes X susceptibles de faire partie de la sphère de coordination du métal, Me, du catalyseur métallique, notamment lorsque le catalyseur est choisi parmi les composés métalliques supportés et greffés sur un support solide. Ainsi, en surface du support, l'atome X qui est lié à au moins un atome métallique, Me, peut avantageusement être, en outre, lié à au moins un atome M. Les liaisons entre X et M et celles entre X et Me peuvent être des liaisons simples ou doubles.

Dans le cas d'un catalyseur métallique supporté et greffé sur un support, le métal, Me, présent en particulier sous la forme (A), peut être lié d'une part au support, notamment à au moins un atome constituant le support, de préférence l'atome X du support tel que décrit précédemment, en particulier par une liaison simple ou double, et d'autre part à au moins un atome d'hydrogène et/ou à au moins un radical hydrocarboné, R, notamment par une liaison carbone-métal simple, double ou triple. Le radical hydrocarboné, R, peut être saturé ou non, avoir de 1 à 20, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, et être choisi parmi les radicaux alkyle, alkylidène ou alkylidyne,

notamment de C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 , les radicaux aryle, notamment de C_6 à C_{10} , et les radicaux aralkyle, aralkylidène ou aralkylidyne, notamment de C_7 à C_{14} .

Dans le cas d'un catalyseur métallique supporté et greffé sur un support, le métal, Me, présent en particulier sous la forme (A), peut être lié au radical

5 hydrocarboné, R, par une ou plusieurs liaisons carbone-métal simples, doubles ou triples. Il peut s'agir d'une liaison carbone-métal simple, notamment du type σ : dans ce cas, le radical hydrocarboné, R, peut être un radical alkyle, notamment linéaire ou ramifié, par exemple de C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 , ou un radical aryle, par exemple le radical phényle, ou un radical aralkyle, par exemple le radical benzyle. Par radical
10 alkyle, on entend généralement un radical monovalent aliphatique provenant de l'enlèvement d'un atome d'hydrogène dans la molécule d'un alcane, ou d'un alcène, ou d'un alcyne, par exemple le radical méthyle, éthyle, propyle, néopentyle, allyle ou éthinyle. On préfère le radical méthyle.

Il peut s'agir aussi d'une liaison carbone-métal double, notamment du type
15 π : dans ce cas, le radical hydrocarboné, R, peut être un radical alkylidène, notamment linéaire ou ramifié, par exemple de C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 , ou un radical aralkylidène, par exemple de C_7 à C_{14} . Par radical alkylidène, on entend généralement un radical bivalent aliphatique provenant de l'enlèvement de deux atomes d'hydrogène sur un même carbone de la molécule d'un alcane, ou d'un alcène, ou d'un alcyne, par
20 exemple le radical méthylidène, éthylidène, propylidène, néopentylidène ou allylidène. On préfère le radical méthylidène. Par radical aralkylidène, on entend généralement un radical bivalent aliphatique provenant de l'enlèvement de deux atomes d'hydrogène sur un même carbone d'un branchement alkyle, alcényle ou alcynyle d'un hydrocarbure aromatique.

25 Il peut s'agir également d'une liaison carbone-métal triple : dans ce cas, le radical hydrocarboné, R, peut être un radical alkylidyne, notamment linéaire ou ramifié, par exemple de C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 , ou un radical aralkylidyne, par exemple de C_7 à C_{14} . Par radical alkylidyne, on entend généralement un radical trivalent aliphatique provenant de l'enlèvement de trois atomes d'hydrogène sur un même
30 carbone de la molécule d'un alcane, ou d'un alcène, ou d'un alcyne, par exemple le

radical méthylidyne, éthylidyne, propylidyne, néopentylidyne ou allylidyne. On préfère le radical méthylidyne. Par radical aralkylidyne, on entend généralement un radical trivalent aliphatique provenant de l'enlèvement de trois atomes d'hydrogène sur un même carbone d'un branchement alkyle, alcényle ou alcynyle d'un hydrocarbure aromatique.

Le catalyseur peut être avantageusement choisi parmi les catalyseurs ou composés métalliques supportés et greffés sur un support solide, comprenant le métal, Me, présent sous les deux formes (A) et (B). Un tel catalyseur a l'avantage de présenter une activité catalytique très élevée dans la réaction de conversion du méthane. La forme (A) du catalyseur métallique est celle décrite précédemment. Dans la forme (B), le métal, Me, est lié de préférence uniquement au support, notamment à un ou plusieurs atomes constituant les éléments essentiels du support, en particulier à un ou plusieurs atomes X du support tels que décrits précédemment, par exemple par des liaisons simples ou doubles.

Dans la forme (B), le métal, Me, peut être éventuellement lié, en plus du support, à au moins un autre élément qui n'est ni un atome d'hydrogène, ni un radical hydrocarboné. L'autre élément lié au métal Me peut être, par exemple, au moins un des éléments des Groupes 15 à 17 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments, élément qui peut être seul ou lui-même lié à au moins un atome d'hydrogène et/ou à au moins un radical hydrocarboné et/ou à au moins un groupement silylé (ou silane) ou organosilylé (ou organosilane). En particulier, le métal, Me, présent sous la forme (B) peut être éventuellement lié, en plus du support, à au moins un atome des éléments choisis parmi l'oxygène, le soufre, l'azote et les halogènes, notamment le fluor, le chlore ou le brome. Ainsi, par exemple, le métal, Me, peut être lié, par une liaison simple, à un ou plusieurs atomes d'halogène, notamment le fluor, le chlore ou le brome. Il peut être aussi lié, par une liaison double, à un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre, notamment sous la forme d'un oxyde ou d'un sulfure métallique. Il peut être également lié, par une liaison simple, à au moins un atome d'oxygène ou de soufre lui-même lié à un atome d'hydrogène ou à un radical hydrocarboné, saturé ou non, notamment de C₁ à C₂₀, de préférence de C₁ à C₁₀, par exemple sous la forme d'un hydroxyde, d'un

hydrogénosulfure, d'un alcoolate ou d'un thiolate. Il peut être encore lié, par une liaison simple, à un groupement silylé ou organosilylé. Il peut être aussi lié, par une liaison simple, à un groupement amido (ou amide), par exemple de formules ($\text{NH}_2 -$), ($\text{NHR} -$) ou ($\text{NRR}' -$) dans lesquelles R et R' étant identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés, saturés ou non, notamment de C_1 à C_{20} , de préférence de C_1 à C_{10} , ou des groupements silylés ou organosilylés, ou bien être lié, par une liaison double, à un groupement imido (ou imide), par exemple de formule ($\text{NH} =$), ou encore, par une liaison triple, à un groupement nitrido (ou azoture), par exemple de formule ($\text{N} \equiv$).

On préfère utiliser les catalyseurs métalliques supportés et greffés sur un support solide, dans lesquels le métal, Me, greffé sur le support se présente à la fois sous les deux formes (A) et (B), car ces catalyseurs présentent avantageusement une activité catalytique très élevée dans les réactions de couplage ou d'homologation du méthane. Ceci est notamment le cas lorsque pour 100 moles du métal Me greffées sur le support, le catalyseur métallique comprend :

- (a) de 5 à 95 moles, de préférence de 10 à 90 moles, notamment de 20 à 90 moles, en particulier de 25 à 90 moles, ou plus particulièrement de 30 à 90 moles du métal Me sous la forme (A), et
- (b) de 95 à 5 moles, de préférence de 90 à 10 moles, notamment de 80 à 10 moles, en particulier de 75 à 10 moles, ou plus particulièrement de 70 à 10 moles du métal Me sous la forme (B).

Les catalyseurs décrits précédemment peuvent être préparés de diverses façons. Un premier procédé de préparation d'un catalyseur métallique supporté et greffé sur un support solide peut comprendre les étapes suivantes :

- (a) greffer un précurseur organométallique (P) comportant le métal Me lié à au moins un ligand hydrocarboné sur le support solide, et

- (b) traiter le produit solide résultant de l'étape (a) avec de l'hydrogène ou un agent réducteur susceptible de former une liaison métal Me-hydrogène, de préférence par hydrogénolyse des ligands hydrocarbonés, à une température notamment au plus égale à la température T1 à laquelle le catalyseur se forme uniquement sous la forme (A) telle que définie précédemment

La température de l'étape (b) est choisie notamment de façon à ce qu'elle soit au plus égale à la température T1 où seule la forme (A) du catalyseur se forme, c'est-à-dire où seule l'hydrure métallique se forme. La température de l'étape (b) peut en particulier être choisie dans une gamme allant de 50 à 160°C, de préférence de 100 à 150°C. L'étape (b) peut se dérouler sous une pression absolue de 10^{-3} à 10 MPa et pendant une durée pouvant aller de 1 à 24 heures, de préférence de 5 à 20 heures.

Un deuxième procédé de préparation d'un catalyseur peut comprendre les étapes suivantes :

- (a) greffer un précurseur organométallique (P) comportant le métal Me lié à au moins un ligand hydrocarboné sur le support solide, et
- (b) traiter le produit solide résultant de l'étape (a) avec de l'hydrogène ou un agent réducteur susceptible de former une liaison métal Me-hydrogène, de préférence par hydrogénolyse des ligands hydrocarbonés, à une température supérieure à la température T1 à laquelle le catalyseur se forme uniquement sous la forme (A), et inférieure à la température T2 à laquelle le catalyseur se forme uniquement sous la forme (B), les formes (A) et (B) étant celles décrites précédemment.

La température de l'étape (b) est choisie notamment de façon à ce qu'elle soit supérieure à la température T1 où seule la forme (A) se forme. Elle peut en particulier être d'au moins 10°C, de préférence d'au moins 20°C, notamment d'au

moins 30°C ou même d'au moins 50°C supérieure à la température T1. Elle est en outre choisie notamment de façon à ce qu'elle soit inférieure à la température T2 où seule la forme (B) se forme. Elle peut en particulier être d'au moins 10°C, de préférence d'au moins 20°C, notamment d'au moins 30°C ou même d'au moins 50°C inférieure à la température T2. La température de l'étape (b) peut par exemple être choisie dans une gamme allant de 165°C à 450°C, de préférence de 170 à 430°C, notamment de 180 à 390°C, en particulier de 190 à 350°C ou de 200 à 320°C. L'étape (b) peut se dérouler sous une pression absolue de 10^{-3} à 10 MPa, et pendant une durée pouvant aller de 1 à 24 heures, de préférence de 5 à 20 heures.

Un troisième procédé de préparation d'un catalyseur peut comprendre les étapes suivantes :

- (a) greffer un précurseur organométallique (P) comportant le métal Me lié à au moins un ligand hydrocarboné sur le support solide, puis
- (b) traiter le produit solide résultant de l'étape (a) avec de l'hydrogène ou un agent réducteur susceptible de former une liaison métal Me-hydrogène, de préférence par hydrogénolyse complète des ligands hydrocarbonés, à une température notamment au plus égale à la température T1 à laquelle le catalyseur se forme uniquement sous la forme (A) telle que définie précédemment, de façon à former un hydrure métallique sous la forme (A), et
- (c) traiter thermiquement le produit solide résultant de l'étape (b), de préférence en présence d'hydrogène ou d'un agent réducteur, à une température supérieure à la température de l'étape (b) et inférieure à la température T2 à laquelle le catalyseur se forme uniquement sous la forme (B) telle que définie précédemment.

L'étape (b) du procédé peut être réalisée dans les mêmes conditions, notamment de température, que celles de l'étape (b) du premier procédé de préparation.

L'étape (c) peut être réalisée à une température, sous une pression et pendant une durée équivalentes à celles décrites dans l'étape (b) du deuxième procédé de préparation.

Un quatrième procédé de préparation d'un catalyseur peut comprendre les étapes suivantes :

- 5 (a) greffer un précurseur organométallique (P) comportant le métal Me lié à au moins un ligand hydrocarboné sur le support solide comprenant des groupes fonctionnels susceptibles de greffer le précurseur (P), par mise en contact du précurseur (P) avec le support solide de façon à greffer le précurseur (P) sur le support par réaction de (P) avec une
 - 10 partie des groupes fonctionnels du support, de préférence de 5 à 95% des groupes fonctionnels du support, puis
 - (b) traiter thermiquement le produit solide résultant de l'étape (a), de préférence en présence d'hydrogène ou d'un agent
 - 15 réducteur, à une température égale ou supérieure à la température T2 à laquelle le catalyseur se forme uniquement sous la forme (B) telle que définie précédemment, puis
 - (c) greffer sur le produit solide résultant de l'étape (b) un précurseur organométallique (P'), identique ou différent de
 - 20 (P), comportant le métal Me lié à au moins un ligand hydrocarboné, le métal Me et le ligand étant identiques ou différents de ceux de (P), par mise en contact du précurseur (P') avec le produit solide résultant de l'étape (b) de façon à greffer le précurseur (P') sur le support par réaction de (P')
 - 25 avec les groupes fonctionnels restant dans le support, et éventuellement
 - (d) traiter le produit solide résultant de l'étape (c) avec de l'hydrogène ou un agent réducteur susceptible de former des liaisons métal Me-hydrogène, de préférence par
 - 30 hydrogénolyse complète des ligands hydrocarbonés du

précurseur (P') greffé, à une température notamment au plus égale à la température T1 à laquelle le catalyseur se forme uniquement sous la forme (A) telle que définie précédemment.

5 L'étape (b) du procédé peut être réalisée à une température telle que la majeure partie, de préférence la totalité du précurseur (P) greffé sur le support soit transformée en composé métallique sous la forme (B). La température pendant l'étape (b) peut être choisie dans une gamme allant de 460°C, de préférence de 480°C, notamment de 500°C jusqu'à une température inférieure à la température de frittage du support. L'étape (d) est facultative et peut être réalisée à une température équivalente à
10 celle de l'étape (b) du premier procédé de préparation.

Un cinquième procédé de préparation d'un catalyseur peut comprendre les étapes suivantes :

- 15 (a) greffer un précurseur organométallique sur le support solide dans les mêmes conditions qu'à l'étape (a) du procédé de préparation précédent, puis
- (b) traiter le produit solide résultant de l'étape (a) dans les mêmes conditions qu'à l'étape (b) du procédé de préparation précédent, puis
- 20 (c) mettre en contact le produit solide résultant de l'étape (b) avec au moins un composé Y susceptible de réagir avec le métal Me de la forme (A) et/ou (B) préparée précédemment, la mise en contact étant de préférence suivie d'une
- 25 élimination du composé Y n'ayant pas réagi et/ou d'un traitement thermique à une température inférieure à la température de frittage du support, puis
- (d) greffer sur le produit solide résultant de l'étape (c) un précurseur organométallique (P'), identique ou différent de (P), comportant le métal Me lié à au moins un ligand
- 30 hydrocarboné, le métal Me et le ligand étant identiques ou

différents de ceux de (P), par mise en contact du précurseur (P') avec le produit résultant de l'étape (c) de façon à greffer le précurseur (P') sur le support par réaction de (P') avec les groupes fonctionnels restant dans le support, et éventuellement

(e) traiter le produit solide résultant de l'étape (d) avec de l'hydrogène ou un agent réducteur susceptible de former des liaisons métal Me-hydrogène, de préférence par hydrogénolyse complète des ligands hydrocarbonés du précurseur (P') greffé, à une température notamment au plus égale à la température T1 à laquelle le catalyseur se forme uniquement sous la forme (A) telle que définie précédemment.

L'étape (b) du procédé peut être réalisée à une température équivalente à celle de l'étape (b) du quatrième procédé de préparation. Dans l'étape (c), le composé Y peut être choisi parmi l'oxygène moléculaire, l'eau, le sulfure d'hydrogène, l'ammoniac, un alcool notamment de C₁ à C₂₀, de préférence de C₁ à C₁₀, un thiol notamment de C₁ à C₂₀, de préférence de C₁ à C₁₀, une amine primaire ou secondaire de C₁ à C₂₀, de préférence de C₁ à C₁₀, un halogène moléculaire, notamment le fluor, le chlore ou le brome moléculaire, et un halogénure d'hydrogène, par exemple de formule HF, HCl ou HBr. Le traitement thermique éventuellement réalisé à la fin de l'étape (c) peut être effectué à une température allant de 25 à 500°C. L'étape (e) est facultative et peut être réalisée à une température équivalente à celle de l'étape (b) du premier procédé de préparation.

Dans les procédés de préparation d'un catalyseur métallique supporté et greffé tels que décrits précédemment, l'opération de greffage sur un support solide met en œuvre au moins un précurseur organométallique (P) ou (P') comportant le métal Me lié à au moins un ligand hydrocarboné. Le précurseur peut répondre à la formule générale :



dans laquelle Me a la même définition que précédemment, R' représente un ou plusieurs ligands hydrocarbonés, identiques ou différents, saturés ou non, notamment aliphatiques ou alicycliques, notamment de C₁ à C₂₀, de préférence de C₁ à C₁₀, ayant par exemple la même définition que celle donnée précédemment pour le radical hydrocarboné, R, du catalyseur métallique, et a est un nombre entier, égal au degré d'oxydation du métal Me. Le radical R' peut être choisi parmi les radicaux alkyle, alkylidène, alkylidyne, aryle, aralkyle, aralkylidène et aralkylidyne. Le métal Me peut être lié à un ou plusieurs carbones des ligands hydrocarbonés, R', notamment par des liaisons carbone-métal simples, doubles ou triples, telles que celles reliant le métal Me au radical hydrocarboné, R, dans le catalyseur.

Dans les procédés de préparation d'un catalyseur métallique supporté et greffé tels que décrits précédemment, le support solide est, de préférence, préalablement soumis à un traitement thermique de déshydratation et/ou de déshydroxylation, notamment à une température inférieure à la température de frittage du support, de préférence à une température allant de 200 à 1000°C, de préférence de 300 à 800°C, pendant une durée qui peut aller de 1 à 48 heures, de préférence de 5 à 24 heures. La température et la durée peuvent être choisies de façon à créer et/ou à laisser subsister dans le support et à des concentrations prédéterminées, des groupes fonctionnels susceptibles de greffer par réaction le précurseur (P) ou (P'). Parmi les groupes fonctionnels connus pour les supports, on peut citer des groupes de formules XH dans laquelle H représente un atome d'hydrogène et X répond à la même définition que donnée précédemment pour le support, et notamment peut représenter un atome choisi parmi l'oxygène, le soufre et l'azote. Le groupe fonctionnel le plus connu est le groupe hydroxyle.

L'opération de greffage en général peut être réalisée par sublimation ou par mise en contact du précurseur en milieu liquide ou en solution. Dans le cas d'une sublimation, le précurseur utilisé à l'état solide peut être chauffé sous vide et dans des conditions de température et de pression assurant sa sublimation et sa migration à l'état vapeur sur le support. La sublimation peut être réalisée à une température allant de 20 à 300°C, notamment de 50 à 150°C, sous vide.

On peut aussi réaliser un greffage par mise en contact en milieu liquide ou en solution. Dans ce cas, le précurseur peut être mis en solution dans un solvant organique tel que le pentane ou l'éther éthylique, de façon à former une solution homogène, et le support peut être mis ensuite en suspension dans la solution contenant le précurseur ou par toute autre méthode assurant un contact entre le support et le précurseur. La mise en contact peut être conduite à la température ambiante (20°C), ou plus généralement à une température allant de -80°C à +150°C, sous une atmosphère inerte, telle que l'azote. Si une partie seulement du précurseur s'est fixée sur le support, on peut éliminer l'excès par lavage ou sublimation inverse.

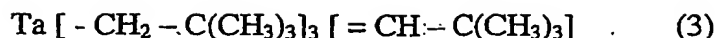
Le procédé de la présente invention permet de réaliser une conversion du méthane par réaction de couplage ou d'homologation du méthane avec une sélectivité pondérale extrêmement élevée en éthane par rapport aux produits carbonés formés. L'avantage de ce procédé est de pouvoir récupérer et isoler rapidement l'éthane formé, simplement en séparant l'éthane du méthane n'ayant pas réagi et de l'hydrogène formé. L'éthane ainsi récupéré et isolé peut être employé dans des procédés de valorisation de l'éthane, par exemple dans des procédés de déshydrogénation, de craquage catalytique ou de craquage thermique, éventuellement en présence de vapeur d'eau, de façon à fabriquer sélectivement notamment des oléfines telles que l'éthylène.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

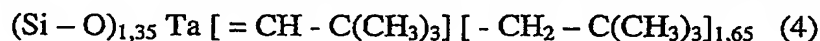
Exemple 1 : préparation d'un catalyseur de tantale.

Un catalyseur de tantale supporté et greffé sur de la silice est préparé de la façon suivante.

Dans une première étape, on introduit sous atmosphère d'argon dans un réacteur en verre 5 g d'une silice préalablement déshydratée et traitée à 500°C, puis 20 ml d'une solution de n-pentane contenant 800 mg (1,72 millimole de tantale) de tris(neopentyl)néopentylidène de tantale, utilisé comme précurseur et répondant à la formule générale :



Le précurseur est greffé à 25°C sur la silice, notamment par réaction avec les groupes hydroxyle de la silice. L'excès du précurseur qui n'a pas réagi, est éliminé par lavage avec du n-pentane. Puis on sèche sous vide le composé solide résultant qui constitue le composé organométallique greffé sur la silice et répondant à la formule générale :



Dans une seconde étape, le composé de tantale ainsi supporté et greffé sur la silice est ensuite traité sous une atmosphère de 80 kPa d'hydrogène, à une température de 250°C, pendant 15 heures. Par hydrogénéolyse des ligands néopentyle et néopentylidène, on forme un catalyseur de tantale supporté et greffé sur de la silice qui, pour 100 parties en mole de tantale, comprend :

72 parties en mole d'un hydruure de tantale greffé sur la silice sous la forme (A) répondant à la formule générale :



et

28 parties en mole d'un composé de tantale greffé sur la silice sous la forme (B) répondant à la formule générale :



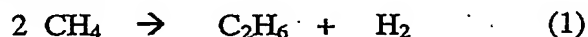
Exemple 2 : réaction de couplage du méthane.

On réalise une conversion du méthane par réaction de couplage, transformant le méthane essentiellement en éthane, de la façon suivante.

A travers un réacteur d'une capacité de 5 ml, chauffé à 250°C et contenant 300 mg du catalyseur de tantale préparé à l'Exemple 1 (59,3 micromoles de tantale sous la forme (A)), on fait passer en continu, selon un débit de 3 Nml / min de méthane

(c'est-à-dire $1,33 \cdot 10^{-4}$ moles de méthane par minute), sous une pression totale absolue de 5 MPa.

La mise en contact du méthane avec le catalyseur de tantale conduit à former de l'éthane et de l'hydrogène, selon la réaction de couplage du méthane qui s'écrit selon l'équation suivante :



On observe que la conversion du méthane présente une sélectivité pondérale en éthane par rapport aux produits carbonés formés supérieure à 99 %. En particulier, on ne trouve aucune trace détectable d'alcène ou d'alcyne formé, tel que l'éthylène ou l'acétylène, ni de composé aromatique tel que le benzène, de monoxyde ou de dioxyde de carbone.

Régulièrement au cours de la réaction, on mesure les concentrations instantanées en éthane et hydrogène formés, et on calcule les rapports molaires instantanés d'éthane et d'hydrogène formés par rapport au tantale du catalyseur (respectivement $[\text{C}_2]_{\text{ins}} / [\text{Ta}]$ et $[\text{H}_2]_{\text{ins}} / [\text{Ta}]$), les rapports molaires cumulés d'éthane et d'hydrogène formés par rapport au tantale du catalyseur (respectivement $[\text{C}_2]_{\text{cum}} / [\text{Ta}]$ et $[\text{H}_2]_{\text{cum}} / [\text{Ta}]$), et le pourcentage instantané de conversion du méthane (% C₁ conv). Les résultats de ces mesures et calculs sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Temps (min)	$[\text{C}_2]_{\text{ins}} / [\text{Ta}]$	$[\text{H}_2]_{\text{ins}} / [\text{Ta}]$	% C ₁ conv	$[\text{C}_2]_{\text{cum}} / [\text{Ta}]$	$[\text{H}_2]_{\text{cum}} / [\text{Ta}]$
1500	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,028	0,25	0,75
3000	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	0,026	0,55	1,3
6000	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	0,021	1,1	2,05
8500	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,018	1,5	2,5

Le Tableau 1 montre en outre que le nombre de moles de méthane ayant réagi par mole de tantale, après 8500 minutes de réaction, est égal à 3 environ.

Exemple 3 : préparation d'un catalyseur de tungstène.

On prépare un catalyseur de tungstène supporté et greffé sur de la silice, exactement comme à l'Exemple 1, excepté le fait que dans la première étape, au lieu d'utiliser une solution de tris(neopentyl)néopentylidène de tantale dans le n-pentane, on utilise une solution de tris(neopentyl)néopentylidyne de tungstène dans le n-pentane, répondant à la formule générale :



et que dans la seconde étape, au lieu d'effectuer l'hydrogénolyse à 250°C, on la réalise à 150°C. On obtient ainsi un catalyseur de tungstène supporté sur de la silice, essentiellement sous la forme (A) d'un hydrure de tungstène.

Exemple 4 : réaction de couplage du méthane.

On réalise une conversion du méthane en éthane, par réaction de couplage de ce dernier, comme à l'Exemple 2, excepté le fait qu'au lieu d'utiliser le catalyseur de tantale préparé à l'Exemple 1, on utilise le catalyseur de tungstène préparé précédemment à l'Exemple 3.

Dans ces conditions, on observe que la réaction de couplage du méthane conduit à former de l'éthane et de l'hydrogène, avec une sélectivité pondérale en éthane par rapport aux produits carbonés formés supérieure à 99 %. En particulier, on ne trouve aucune trace détectable d'alcène ou d'alcyné formé, tel que l'éthylène ou l'acétylène, ni de composé aromatique tel que le benzène, de monoxyde ou de dioxyde de carbone.

BPCL 9684 / B 412 (1)

REVENDEICATIONS

1. Procédé de conversion du méthane en produits carbonés, caractérisé en ce qu'on met en contact du méthane avec un catalyseur métallique comprenant au moins un métal, Me, choisi parmi les lanthanides, les actinides et les métaux des Groupes 2 à 12, de préférence 3 à 12 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments, de façon
5 à former de l'éthane en une proportion d'au moins 65 % en poids par rapport aux produits carbonés formés dans le procédé.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'éthane se forme en une proportion d'au moins 70 %, de préférence d'au moins 80 %, notamment d'au moins
10 90 %, en particulier d'au moins 95 %, plus spécialement d'au moins 98 % ou 99 % en poids par rapport aux produits carbonés formés dans le procédé.
3. Procédé de fabrication d'éthane, caractérisé en ce qu'il comprend, à titre d'étape principale, une conversion du méthane comprenant une mise en contact du méthane
15 avec un catalyseur métallique comprenant au moins un métal, Me, choisi parmi les lanthanides, les actinides et les métaux des Groupes 2 à 12, de préférence 3 à 12 du Tableau de la Classification Périodique des Eléments, et conduisant à former de l'éthane avec une sélectivité pondérale en éthane d'au moins 65 % par rapport aux produits carbonés formés dans le procédé.
- 20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la sélectivité pondérale en éthane est d'au moins 70 %, de préférence d'au moins 80 %, notamment d'au moins

90 %, en particulier d'au moins 95 %, plus spécialement d'au moins 98 % ou 99 % par rapport aux produits carbonés formés dans le procédé.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la
5 conversion du méthane est réalisée sous une pression totale absolue allant de 10^{-3} à 100 MPa; de préférence de 0,1 à 50 MPa, notamment de 0,1 à 30 MPa ou de 0,1 à 20 MPa, en particulier de 0,1 à de 10 MPa.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la
10 conversion du méthane est réalisée à une température allant de -30°C à $+800^{\circ}\text{C}$, de préférence de 0 à 600°C , notamment de 20 à 500°C , en particulier de 50 à 450°C .
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la
15 conversion du méthane est réalisée en présence d'un ou plusieurs agents inertes, notamment liquides ou gazeux, en particulier en présence d'un ou plusieurs gaz inertes.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le
20 catalyseur est choisi parmi les composés métalliques supportés et notamment greffés sur un support solide.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi
25 les catalyseurs métalliques supportés et greffés comprenant un support solide et un ou plusieurs métaux, Me, différents ou identiques, fixés au support par des liaisons simples ou multiples.
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le métal, Me, est lié à au
30 moins un atome d'hydrogène et/ou à au moins un radical hydrocarboné, de préférence par une liaison carbone-métal simple, double ou triple.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le radical hydrocarboné est un radical hydrocarboné, saturé ou non, ayant de 1 à 20, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone.
- 5 12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le radical hydrocarboné est choisi parmi les radicaux alkyle, alkylidène, alkylidyne, aryle, aralkyle, aralkylidène et aralkylidyne.
- 10 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les hydrures métalliques et les composés organométalliques du métal Me, de préférence supportés et greffés sur un support solide.
- 15 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur métallique supporté et greffé comprenant un support solide sur lequel sont greffés au moins deux types de métal Me, l'un sous une forme (A) d'un composé métallique où le métal, Me, est lié à au moins un atome d'hydrogène et/ou à au moins un radical hydrocarboné et l'autre sous une forme (B) d'un composé métallique où le métal, Me, est uniquement lié au support et
20 éventuellement à au moins un autre élément qui n'est ni un atome d'hydrogène, ni un radical hydrocarboné.
- 25 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le catalyseur comprend au moins un métal, Me, choisi parmi les lanthanides, les actinides et les métaux de transition des Groupes 3 à 11, de préférence des Groupes 3 à 10 du Tableau de la Classification Périodique des Éléments.
- 30 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le métal, Me, est au moins un métal choisi parmi l'yttrium, le scandium, le lanthane, le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène,

le rhénium, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cérium et le néodyme.

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le métal, Me, est au moins
5 un métal choisi parmi l'yttrium, le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le ruthénium, le rhodium et le platine.

18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le métal, Me, est au moins
10 un métal choisi parmi l'yttrium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le ruthénium, le rhodium et le platine.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que la
15 conversion du méthane est réalisée en phase gazeuse, notamment dans un réacteur à lit fluidisé et/ou agité mécaniquement, ou un réacteur à lit fixe ou à lit circulant.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la conversion du méthane
est réalisée en présence du catalyseur sous une forme solide, constituant
essentiellement le lit du réacteur.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il est
réalisé en continu.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11235°03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54


DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../3...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		9684/B412
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0207066
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE CONVERSION DU METHANE EN ETHANE		
LE(S) DEMANDEUR(S) : BP LAVERA S.N.C		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	BASSET
	Prénoms	Jean-Marie
Adresse	Rue	18, Chemin J.B. Gilliard
	Code postal et ville	6 9 3 0 0 Caluire
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	BRES
	Prénoms	Philippe
Adresse	Rue	2, allée Jules Marey
	Code postal et ville	1 3 5 0 0 Martigues
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	COPERET
	Prénoms	Christophe
Adresse	Rue	136, Avenue Thiers
	Code postal et ville	6 9 0 0 6 Lyon
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) <div style="text-align: center;"> P.D. LASSALLE Mandataire</div>		



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

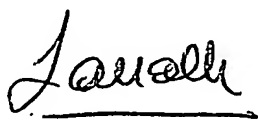
DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.../3...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270501

Vos références pour ce dossier (facultatif)		9684/B412
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0207066
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE CONVERSION DU METHANE EN ETHANE		
LE(S) DEMANDEUR(S) : BP LAVERA S.N.C		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	MAUNDERS
	Prénoms	Barry, Martin
Adresse	Rue	Woodlands, 5 Paddock Way, Woodham
	Code postal et ville	IG1 2 1 Woking Surrey ANGLETERRE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	SOULIVONG
	Prénoms	Daravong
Adresse	Rue	8, rue Turbil
	Code postal et ville	6 9 0 0 3 Lyon
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	TAOUFIK
	Prénoms	Mostafa
Adresse	Rue	29, avenue Maurice Ravel
	Code postal et ville	6 9 1 4 0 Rillieux-la-Pape
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  P.D. LASSALLE Mandataire		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

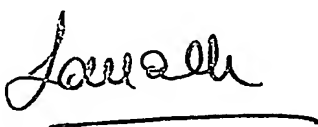
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 3.../3...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 G W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		9684/B412
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0207066
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE CONVERSION DU METHANE EN ETHANE		
LE(S) DEMANDEUR(S) : BP LAVERA S.N.C		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	THIVOLLE-CAZAT
	Prénoms	Jean
	Adresse	Rue
		5 rue Gambetta
		Code postal et ville
		16 19 12 17 10 Fontaines-sur-Saône
	Société d'appartenance (facultatif)	
<input type="checkbox"/> 2	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
<input type="checkbox"/> 3	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
 P.D. LASSALLE Mandataire		



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.